

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 723 100

②1 N° d'enregistrement national :

95 09322

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 J 7/12, B 29 C 71/00, F 16 L 57/00B 29 K 23:00,
B 29 L 23:00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.07.95.

③0 Priorité : 29.07.94 ZA 945662.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 02.02.96 Bulletin 96/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés : DIVISION DEMANDÉE LE 20/07/95
BÉNÉFICIAIRE DE LA DATE DE DÉPÔT DU
26/07/94 DE LA DEMANDE INITIALE N° 94 09335
(ARTICLE L.612-4) DU CODE DE LA PROPRIÉTÉ
INTELLECTUELLE

⑦1 Demandeur(s) : **ATOMIC ENERGY CORPORATION
OF SOUTH AFRICA LIMITED — ZA.**

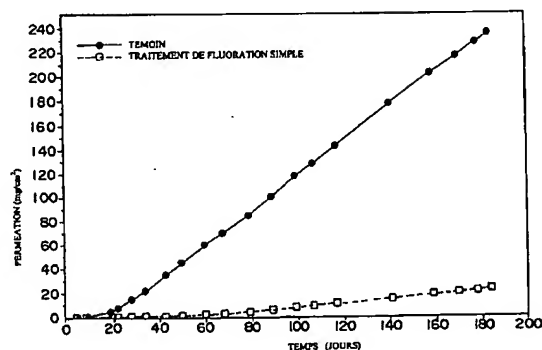
⑦2 Inventeur(s) : **BLATT CARSTENS PIETER ANDRIES.**

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : **CABINET HARLE ET PHELIP.**

⑤4 **PROCEDE DE TRAITEMENT D'ELEMENTS CREUX EN POLYOLEFINE POUR REDUIRE LEUR PERMEABILITE
AUX FLUIDES NON POLAIRES ET ELEMENTS CREUX AINSI TRAITES.**

⑤7 La présente invention concerne un élément creux en
polyoléfine, choisi parmi les tuyaux et les raccords de
tuyaux, destiné à être utilisé pour le transport de fluides
non polaires, l'élément ayant une surface intérieure et une
surface extérieure, et au moins la surface intérieure de
l'élément étant fluorée afin que l'élément résiste à la per-
méation des fluides non polaires.



FR 2 723 100 - A1



La présente invention concerne des éléments creux en polyoléfine, choisis parmi les tuyaux et les raccords pour tuyaux ; et l'invention concerne un procédé pour traiter de tels éléments afin de réduire leur perméabilité aux fluides non polaires.

Selon l'invention, on fournit un élément creux en polyoléfine, choisi parmi les tuyaux et les raccords pour tuyaux, destiné à être utilisé pour le transport de fluides non polaires, l'élément ayant une surface intérieure et une surface extérieure, et au moins la surface intérieure de l'élément étant fluorée afin que l'élément résiste à la perméation des fluides non polaires.

De façon caractéristique, le matériau polyoléfinique est un polyéthylène (PE) de densité appropriée, par exemple un polyéthylène haute densité (HDPE), un polyéthylène basse densité (LDPE), un polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE), un polyéthylène de masse moléculaire ultra-haute (UHMWPE), ou leurs mélanges, un polypropylène (PP), des copolymères éthylène/propylène, ou des mélanges, homogènes ou non, desdites polyoléfines. En d'autres termes, la polyoléfine peut être choisie parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène, et les mélanges desdites polyoléfines.

Les fluides non polaires que les éléments conformes à l'invention sont susceptibles de transporter comprennent les hydrocarbures, en particulier l'essence, lesquels hydrocarbures pouvant se trouver sous la forme de liquides ou de vapeurs. Par raccords pour tuyaux, au contraire des tuyaux, on entend les coudes, les raccordements en T, les pattes de fixation, les raccords, les pièces en croix et, en général, les types de raccords pour tuyaux utilisés

avec des longueurs de tuyaux pour fabriquer un pipeline ou un système de réticulation de fluide, par exemple les tuyaux et raccords qu'on peut raccorder par soudage par électrofusion.

5 De façon pratique, la surface intérieure et la surface extérieure du composant sont fluorées, et chacune desdites surfaces fluorées peut comprendre une couche fluorée ayant une concentration du fluor (densité superficielle) de 1 à 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, de
10 préférence de 10 à 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ et mieux encore de 20 à 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Selon un autre aspect, la présente invention, concerne un procédé de traitement d'un élément creux en polyoléfine, choisi parmi les tuyaux et les raccords
15 pour tuyaux, ayant une surface intérieure et une surface extérieure, afin de réduire la perméabilité de l'élément aux fluides non polaires, le procédé comprenant la fluoration d'au moins la surface intérieure de l'élément.

20 La polyoléfine constituant l'élément peut être choisie parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène et les mélanges desdites polyoléfines, la fluoration étant effectuée sur les surfaces intérieure et extérieure de
25 l'élément, afin que l'élément présente des surfaces intérieure et extérieure qui comprennent chacune une couche fluorée ayant une concentration du fluor de 1 à 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

De préférence, on effectue la fluoration en
30 exposant l'élément à fluorer à une atmosphère fluorée telle qu'un gaz fluoré, sous une pression de 1 à 500 kPa, de préférence de 5 à 150 kPa, par exemple de 30 à 80 kPa, et à une température supérieure à 0°C et inférieure au point de fusion du matériau constituant
35 l'élément, habituellement de 20 à 100°C, par exemple de

30 à 70°C. Le gaz fluoré peut être du fluor (F_2), un gaz rare fluoré tel que XeF_2 , ou bien il peut s'agir d'un fluorohalogène tel que ClF_3 , BrF_5 , IF_7 ou analogue. Le gaz fluoré peut constituer une partie d'un
5 mélange avec d'autres gaz, tels que des oxydes de soufre, des oxydes d'azote ou des oxydes de carbone, des halogènes, des combinaisons interhalogènes, l'azote, l'oxygène, l'ozone ou leurs mélanges, tels que l'air. La proportion du gaz fluoré peut représenter de
10 0,1 à 99,9 % en volume dudit mélange, habituellement de 1 à 30 % en volume, par exemple de 10 à 20 %. On préfère particulièrement des mélanges de gaz qui comprennent de 5 à 20 % en volume de gaz fluoré tel que F_2 et de 5 à 95 % en volume d'azote sous forme de N_2 .

15 En particulier, la fluoration peut comprendre l'exposition de chaque surface de l'élément à fluorer à une atmosphère fluorée comprenant de 1 à 30 % en volume de fluor et de 5 à 95 % en volume d'azote, sous une pression de 5 à 150 kPa et à une température de 20 à
20 100°C, la durée de l'exposition étant déterminée par le degré de fluoration superficielle exigé pour l'élément. On pense qu'on pourra utiliser des essais courants, pour chaque cas particulier, afin de déterminer des jeux de paramètres optimaux, ou au moins acceptables,
25 en ce qui concerne les compositions de gaz fluorés, ainsi que leurs pressions et températures, pour une oléfine particulière, afin d'obtenir les valeurs souhaitées de concentration superficielle de fluor.

La fluoration s'effectue habituellement dans un
30 réacteur comprenant une chambre à vide, avec des moyens pour y introduire et en évacuer des gaz, des moyens de commande de pression, des moyens de commande de température et des moyens de commande de la composition des mélanges gazeux s'y trouvant. On met en oeuvre
35 habituellement le procédé en discontinu.

Le procédé peut comprendre, avant l'exposition de l'élément à l'atmosphère fluorée, une étape de dégraissage d'au moins la surface intérieure de l'élément et de préférence de ses surfaces intérieure
5 et extérieure.

Des agents de dégraissage appropriés, que l'on peut utiliser pour dégraisser les surfaces intérieure ou extérieure de l'élément avant la fluoration, peuvent être choisis parmi le trichloroéthylène, l'acétone,
10 l'éthanol, la méthyléthylcétone et le xylène. On peut utiliser des détergents solubles dans l'eau, à la place ou en plus des produits ci-dessus. On peut encore une fois utiliser un essai courant pour déterminer quels agents de dégraissage sont compatibles avec les
15 surfaces de l'élément et sont appropriés pour la présente invention. La demanderesse a trouvé qu'une combinaison utile consiste à laver lesdites surfaces avec une solution aqueuse tiède de TEEPOL, puis à essuyer les surfaces lavées avec un tissu de papier
20 doux imbibé d'éthanol pur. La demanderesse a trouvé que, après ce dégraissage, on doit laisser les surfaces sécher avant d'être fluorées.

Par conséquent, le dégraissage peut comprendre l'utilisation d'un liquide dégraissant pour éliminer la
25 graisse de la surface à fluorer, le procédé comprenant l'étape consistant à sécher chacune desdites surfaces après leur dégraissage, de telle sorte que la fluoration de ladite surface s'effectue dans une condition sèche.

30 L'invention s'étend à un élément creux en polyoléfine, choisi parmi les tuyaux et les raccords pour tuyaux, destiné à être utilisé pour le transport de fluides non polaires, du moment qu'il est traité selon le procédé décrit ci-dessus.

35 On s'attend à ce que les tuyaux et les raccords

pour tuyaux en question soient, de façon caractéristique, utilisés dans la construction de pipe-lines pour le transport en vrac de fluides non polaires tels que de l'essence, sous la forme de liquides ou de 5 vapeurs. Ces pipe-lines sont, de façon caractéristique, fabriqués à partir de longueurs de tuyaux, ayant chacune une longueur de 1 à 12 m, un diamètre intérieur de 25 à 500 mm et une épaisseur de paroi de 2,2 à 55 mm, la polyoléfine en question étant, de façon 10 caractéristique, un polyéthylène haute densité pigmenté, habituellement pigmenté en noir et contenant éventuellement les modifiants et/ou additifs habituels.

On va maintenant décrire l'invention à l'aide d'exemples illustratifs et non limitatifs, en se 15 référant aux essais ci-après effectués par la demanderesse. L'essence utilisée pour les essais a un indice d'octane de 93, il s'agit d'une essence d'été pour haute altitude, contenant du plomb et sans alcool, obtenue auprès du poste d'essence Engen Petroleum 20 Limited dans la province de Gauteng en Afrique du Sud.

On effectue les essais pour comparer les propriétés à la perméation en ce qui concerne la perméation à l'essence liquide, ainsi que l'augmentation de dimensions, d'un tuyau en HDPE non 25 fluoré (témoin) par rapport à celles d'un tuyau semblable en HDPE qui a été fluoré en surface conformément à l'invention.

Chaque échantillon est un tuyau en HDPE pigmenté en noir à base de GM 5010 (classe type 4, diamètre 30 extérieur 110 mm, diamètre intérieur 89 mm), fourni par Mega Pipe, une division de Mega Plastics. La longueur exposée totale de chaque tuyau est de 495 mm et le matériau HDPE GM5010 est obtenu auprès de Hoechst Limited (Afrique du Sud), propriétaire de la marque.

35 On suit le mode opératoire suivant afin de fluorer

les surfaces intérieure et extérieure du tuyau selon l'invention.

Tout d'abord, on dégraisse le tuyau,

- 5 (a) en le lavant avec une solution aqueuse tiède de détergent TEEPOL obtenu auprès de Shell Chemical Division of Shell South Africa Limited (propriétaire de la marque) ; et
- (b) en essuyant les surfaces avec un tissu de papier doux imbibé d'éthanol pur.

10 Après avoir laissé le tuyau sécher dans les conditions atmosphérique pendant environ 24 heures, on introduit le tuyau dans un réacteur de 12,6 litres que l'on rend étanche au vide. On fait ensuite le vide dans le réacteur, jusqu'à une pression absolue inférieure à
15 0,1 kPa, puis on y introduit une charge correspondant à 100 kPa d'azote gazeux sec à la pression atmosphérique, puis on fait à nouveau le vide jusqu'à une pression inférieure à 0,1 kPa. Ensuite, on introduit dans le réacteur, qui a été préchauffé à 50°C, un mélange 10 %
20 F₂/N₂ (c'est-à-dire un mélange F₂/N₂ comprenant 10 % en volume de F₂), sous une pression absolue suffisante pour qu'on obtienne la quantité stoechiométrique appropriée de F₂ dans le réacteur. On laisse se dérouler la réaction de fluoration pendant le laps de
25 temps nécessaire à cette température, avant d'évacuer le réacteur et d'enlever le tuyau. De cette façon, le tuyau est fluoré à une concentration superficielle souhaitée, par exemple de 30, 60, 120 ou 150 µg F/cm². On considère qu'un traitement donnant une concentration
30 superficielle de fluor de 30 µg F/cm² est un traitement simple, qu'un traitement donnant une concentration superficielle de 60 µg F/cm² est un traitement double, qu'un traitement donnant une concentration
superficielle de 120 µg F/cm² est un traitement
35 quadruple, et qu'un traitement donnant une

concentration superficielle de $150 \mu\text{g F/cm}^2$ est un traitement quintuple.

Essai de Perméation

Pour les essais de perméation de l'essence
5 liquide, on scelle chacun des deux tuyaux aux deux extrémités, en usinant un filetage extérieur de vis sur chaque extrémité du tuyau afin qu'il accepte un bouchon fileté en aluminium. De plus, chaque extrémité du tuyau est usinée à un rayon de 3 mm pour faciliter un
10 scellement à haute pression au niveau des faces de jointement du bouchon métallique et de l'extrémité de tuyau. On remplit à ras bord chacun des deux tuyaux (scellés par un bouchon à une extrémité et préchauffés à 50°C) avec de l'essence également préchauffée à 50°C .
15 Ensuite on scelle les extrémités ouvertes et on installe les unités terminées dans un four à une température constante de $50 \pm 1^\circ\text{C}$. On effectue ensuite des mesures périodiques de perte de masse pour chaque tuyau.

20 Dans les exemples ci-après, on obtient des résultats qui sont illustrés sur les dessins joints, sur lesquels :

la Figure 1 est un graphique représentant la perméation en mg/cm^2 , en fonction du temps en jours,
25 pour les tuyaux en HDPE ci-dessus traités selon l'invention et pour des tuyaux témoins semblables mais non traités ;

la Figure 2 est un graphique similaire à la Figure 1, pour les tuyaux en HDPE traités différemment selon
30 la présente invention ; et

la Figure 3 est un graphique similaire à la Figure 1, pour encore d'autres tuyaux en HDPE traités et non traités.

Exemple 1

35 On soumet deux tuyaux du type décrit ci-dessus à

un traitement de fluoration simple selon le procédé de traitement décrit ci-dessus, pour obtenir une concentration superficielle de fluor de $30 \mu\text{g F/cm}^2$, et on évalue la perméation de l'essence à travers ceux-ci
5 selon le procédé d'essai décrit ci-dessus, que l'on compare à celle de deux tuyaux témoins identiques mais non fluorés. Les résultats sont indiqués sur la Figure 1.

Exemple 2

10 On répète l'exemple 1, sauf qu'on ne soumet pas de tuyaux témoins à l'essai de perméation et, en plus des tuyaux soumis à un traitement de fluoration simple, on évalue deux doubles paires supplémentaires de tuyaux qui ont été soumis respectivement à un traitement
15 double suffisant pour obtenir une concentration superficielle de fluor de $60 \mu\text{g F/cm}^2$, et à un traitement quadruple suffisant pour obtenir une concentration superficielle de fluor de $120 \mu\text{g F/cm}^2$. Les résultats sont indiqués sur la Figure 2.

20 Exemple 3

On répète l'Exemple 1, sauf qu'on effectue une fluoration quintuple, suffisante pour obtenir une concentration superficielle de fluor de $150 \mu\text{g F/cm}^2$. Les résultats sont indiqués sur la Figure 3.

25 Les résultats résumés dans les Figures 1 à 3 sont indiqués dans les Tableaux 1 et 2 suivants. Le Tableau 1 indique les résultats moyens de perméation de l'essence ($\text{mg d'essence par cm}^2$), pour un traitement de fluoration simple, pour des traitements doubles, pour
30 des traitements quadruples et pour des témoins non traités, alors que le Tableau 2 montre les résultats moyens pour des traitements quintuples et pour des témoins non traités.

Tableau 1

Temps (jours)	Perméation moyenne (mg d'essence par cm ²)			
	Traitement simple	Traitement double	Traitement quadruple	Témoin
0	0	0	0	0
4	0,10	0,06	0,03	0,03
8	0,03	0,00	0,03	0,16
19	0,03	0,00	0,00	4,44
22	0,19	0,06	0,03	6,93
28	0,26	0,10	0,13	14,06
34	0,45	0,13	0,10	21,49
43	0,74	0,13	0,10	34,67
50	1,13	0,26	0,19	44,88
60	2,12	0,64	0,35	59,82
68	2,67	0,80	0,48	70,00
79	3,92	1,13	0,51	84,97
89	5,40	1,54	0,61	100,91
99	7,36	2,28	0,87	117,71
107	8,52	2,60	0,96	128,21
117	10,22	3,22	1,03	142,74
141	14,40	4,79	1,51	177,81
159	17,39	5,88	1,80	202,36
170	19,26	6,72	2,06	216,86
178	20,71	7,30	2,19	228,36
184	21,86	7,81	2,38	236,53

Tableau 2Perméation (mg d'essence par cm²)

Temps (jours)	Témoin	Traitement quintuple
0,00	0,00	0,00
1,00	0,07	0,00
4,00	0,10	0,03
6,00	0,13	0,03
7,00	0,13	0,06
8,00	0,16	0,06
11,00	0,23	0,13
13,00	0,30	0,13
15,00	0,43	0,13
20,00	1,21	0,16
25,00	3,11	0,16
27,00	4,33	0,16
35,00	9,31	0,22
39,00	12,20	0,31
40,00	13,05	0,31
41,00	13,54	0,31
42,00	14,26	0,31
43,00	15,02	0,31
46,00	17,31	0,35
48,00	18,85	0,35
50,00	20,26	0,35
53,00	22,39	0,35
57,00	25,54	0,35
62,00	27,64	0,41
69,00	33,11	0,50
71,00	34,85	0,50
76,00	38,69	0,57
83,00	44,32	0,66
92,00	51,47	0,69
99,00	56,85	0,82
104,00	60,98	0,88

Tableau 2 (suite)

Temps (jours)	Perméation (mg d'essence par cm ²)	
	Témoin	Traitement quintuple
111,00	66,03	0,98
120,00	72,81	1,07
125,00	76,58	1,20
132,00	81,76	1,23
139,00	87,01	1,32
146,00	92,29	1,45
153,00	97,66	1,54
160,00	102,88	1,67
167,00	107,96	1,86
174,00	113,07	1,95
188,00	123,11	2,17
206,00	136,22	2,58
224,00	149,10	2,93
255,00	171,43	3,53
272,00	184,44	3,97

En ce qui concerne l'Exemple 3, il faut noter que, avant exposition à l'essence, le tuyau a un diamètre extérieur moyen de 110 mm. Au bout de 95 jours, le
 5 diamètre des tuyaux de l'Exemple 3 est tel que l'indique le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Position	Tuyau fluoré (mm)	Tuyau témoin (mm)
Sommet	110,8	112,0
Milieu	110,9	113,25
Fond	110,8	112,0

Ces résultats coïncident avec les résultats attendus d'après les données de perméation indiquées
 10 ci-dessus. De ce point de vue, il faut aussi noter que les essais effectués sur des tuyaux en HDPE Hoechst GM7650 indiquent qu'il se produit une augmentation des dimensions linéaires d'environ 8 % à 50°C, lorsque les

tuyaux sont complètement saturés de l'essence en question, ce qui n'est pas incompatible avec les données du Tableau 3, ce qui fait qu'on s'attend à ce que le HDPE Hoechst GM5010 des tuyaux se comporte à cet
 5 égard d'une façon semblable.

Les données obtenues par la demanderesse sur une période d'essai de 6 mois (184 jours), comprenant les Exemples 1 et 2, indiquent que la vitesse de perméation des tuyaux témoins et des tuyaux traités par les
 10 traitements de fluoration simple, double et quadruple ci-dessus, est telle qu'indiquée dans le Tableau 4.

Tableau 4

Traitement	Vitesse moyenne de perméation sur 184 jours (mg d'essence par cm ² et par jour)	Vitesse de perméation à l'état permanent (mg d'essence par cm ² et par jour)
Témoin - aucun	1,29	1,40
Fluoration simple	11,8 x 10 ⁻²	17,1 x 10 ⁻²
Fluoration double	4,2 x 10 ⁻²	6,5 x 10 ⁻²
Fluoration quadruple	1,3 x 10 ⁻²	1,7 x 10 ⁻²

Le Tableau 4 indique les résultats moyens, premièrement pour la totalité de la période d'essai de
 15 184 jours, et deuxièmement pour la phase à l'état continu qui se produit un certain temps après le début de chaque essai, lorsque l'intérieur du matériau de tuyau en HDPE est devenu complètement saturé d'essence et totalement gonflé. Les résultats à l'état continu
 20 s'avèrent naturellement être plus médiocres que les résultats moyens sur la totalité de la période, mais ils sont plus réalistes pour la perméation à long

terme. Dans le cas de l'Exemple 3, même pendant une période de temps plus longue, de 272 jours, la vitesse moyenne de perméation avec un traitement de fluoration quintuple est de $1,46 \times 10^{-2}$ mg d'essence par cm^2 et par jour, et la vitesse à l'état continu est de $2,09 \times 10^{-2}$ mg d'essence par cm^2 et par jour. Ces résultats sont légèrement moins bons que ceux obtenus pour les tuyaux ayant subi un traitement quadruple, donnés dans le Tableau 4, mais on pense qu'ils sont dus à une légère fuite dans le mécanisme d'étanchéité utilisé dans l'Exemple 3. Il faut de plus garder présent à l'esprit le fait que divers facteurs peuvent influencer les vitesses de perméation, tels que :

- la température ;
- le type ou la qualité de la polyoléfine ;
- le degré de cristallinité de la polyoléfine ;
- la nature moléculaire (dimension, masse et/ou forme) du fluide traversant ;
- l'épaisseur de paroi du tuyau ;
- la solubilité du fluide traversant dans la polyoléfine ;
- l'épaisseur/densité superficielle ($\mu\text{g F/cm}^2$) de la couche fluorée ;
- la chute de pression à travers la paroi du tuyau ; et
- le degré de plastification de la polyoléfine.

La demanderesse n'est pas au courant de quelconques normes fonctionnelles de transport de l'essence dans des pipe-lines en ce qui concerne la perméabilité des tuyaux. Il faut toutefois noter que la présente invention permet de diminuer sensiblement la perméabilité de l'essence dans les tuyaux en HDPE testés, comme cela apparaît clairement d'après les résultats des exemples, dans la mesure où les tuyaux testés dépassent certaines normes fonctionnelles nationales et internationales exigées de faible

perméabilité de l'essence en ce qui concerne les réservoirs d'essence de véhicules et des tuyaux d'alimentation de réservoirs d'essence, et il faut de plus noter que les essais ont été effectués à 50°C, ce
5 qui représente une température ambiante élevée défavorable. On s'attend à ce que des résultats à des températures d'essai ou ambiantes inférieures, par exemple de 30°C ou moins, produisent des résultats sensiblement meilleurs.

10 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation ci-dessus décrits et représentés, à partir desquels on pourra prévoir d'autres modes et d'autres formes de réalisation, sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Elément creux en polyoléfine, choisi parmi les tuyaux et les raccords pour tuyaux destinés à être
5 utilisés pour le transport de fluides non polaires, caractérisé en ce que l'élément a une surface intérieure et une surface extérieure, et en ce qu'au moins la surface intérieure de l'élément est fluorée afin l'élément résiste à la perméation des fluides non
10 polaires.

2. Elément selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyoléfine est choisie parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène et les mélanges desdites
15 polyoléfines.

3. Elément selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la surface intérieure de l'élément et la surface extérieure de l'élément sont fluorées.

20 4. Elément selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que chacune desdites surfaces fluorées comprend une couche fluorée ayant une concentration de fluor de 1 à 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

5. Procédé de traitement d'un élément creux en
25 polyoléfine choisi parmi les tuyaux et les raccords pour tuyaux ayant une surface intérieure et une surface extérieure, pour réduire la perméabilité de l'élément aux fluides non polaires, le procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à fluorer au
30 moins la surface intérieure de l'élément.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polyoléfine de l'élément est choisie parmi les polyéthylènes, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et de propylène et les mélanges desdites
35 polyoléfines, la fluoration s'effectuant sur les

surfaces intérieure et extérieure de l'élément, afin d'obtenir un élément ayant des surfaces intérieure et extérieure qui comprennent chacune une couche fluorée ayant une concentration de fluor de 1 à 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

5 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la fluoration comprend l'étape consistant à exposer chaque surface de l'élément à fluorer à une atmosphère fluorée comprenant de 1 à 30 % en volume de fluor et de 5 à 95 % en volume d'azote,
10 sous une pression de 5 à 150 kPa et à une température de 20 à 100°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'exposition de l'élément à l'atmosphère fluorée,
15 une étape de dégraissage d'au moins la surface intérieure de l'élément.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le dégraissage comprend l'utilisation d'un liquide dégraissant pour éliminer la graisse de chaque
20 surface à fluorer, le procédé comprenant l'étape consistant à sécher chacune desdites surfaces après le dégraissage, de telle sorte que la fluoration de ladite surface s'effectue dans une condition sèche.

10. Élément creux en polyoléfine choisi parmi les
25 tuyaux et les raccords pour tuyaux, caractérisé en ce qu'il a été traité selon le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 5 à 9.

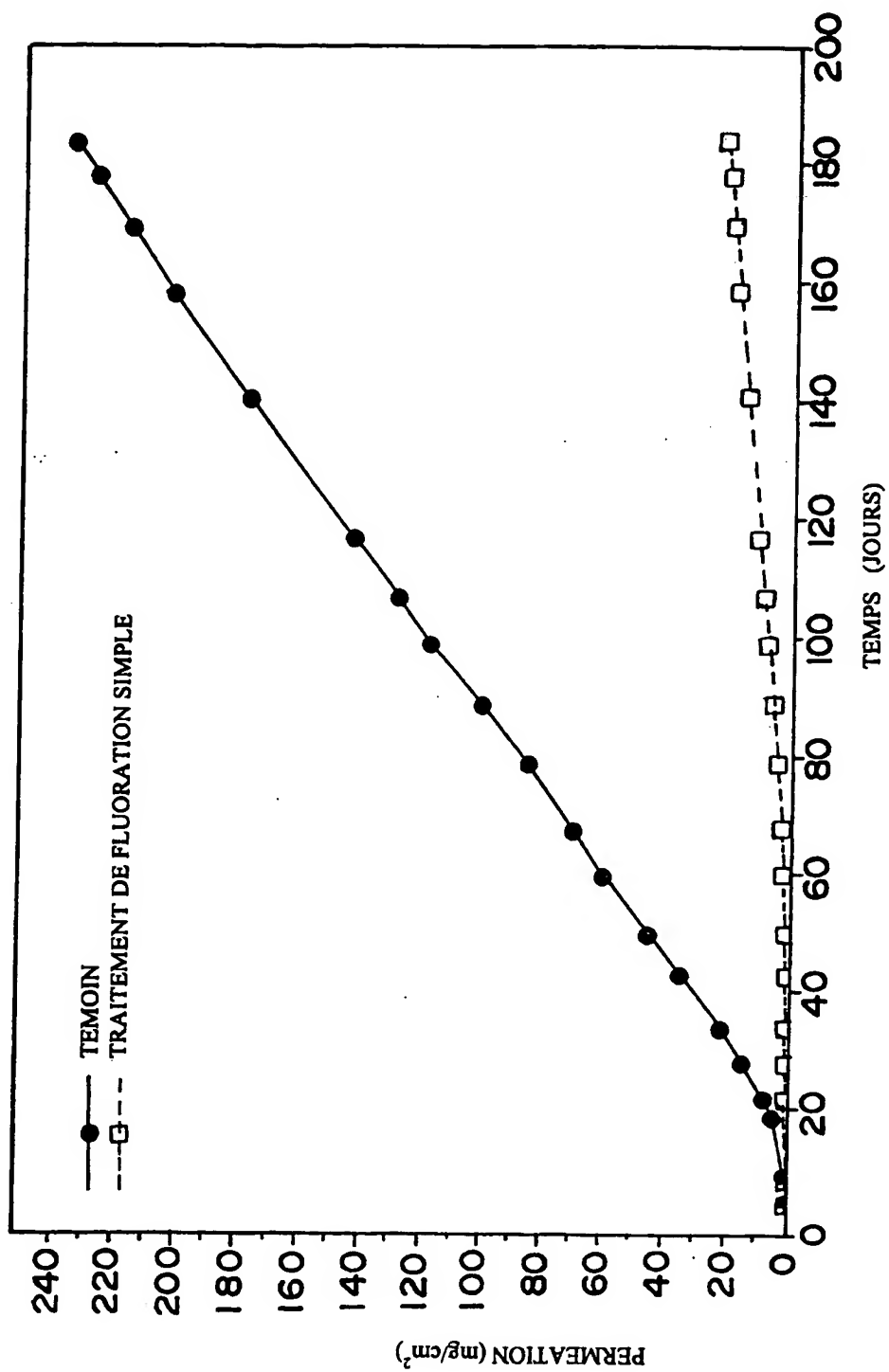
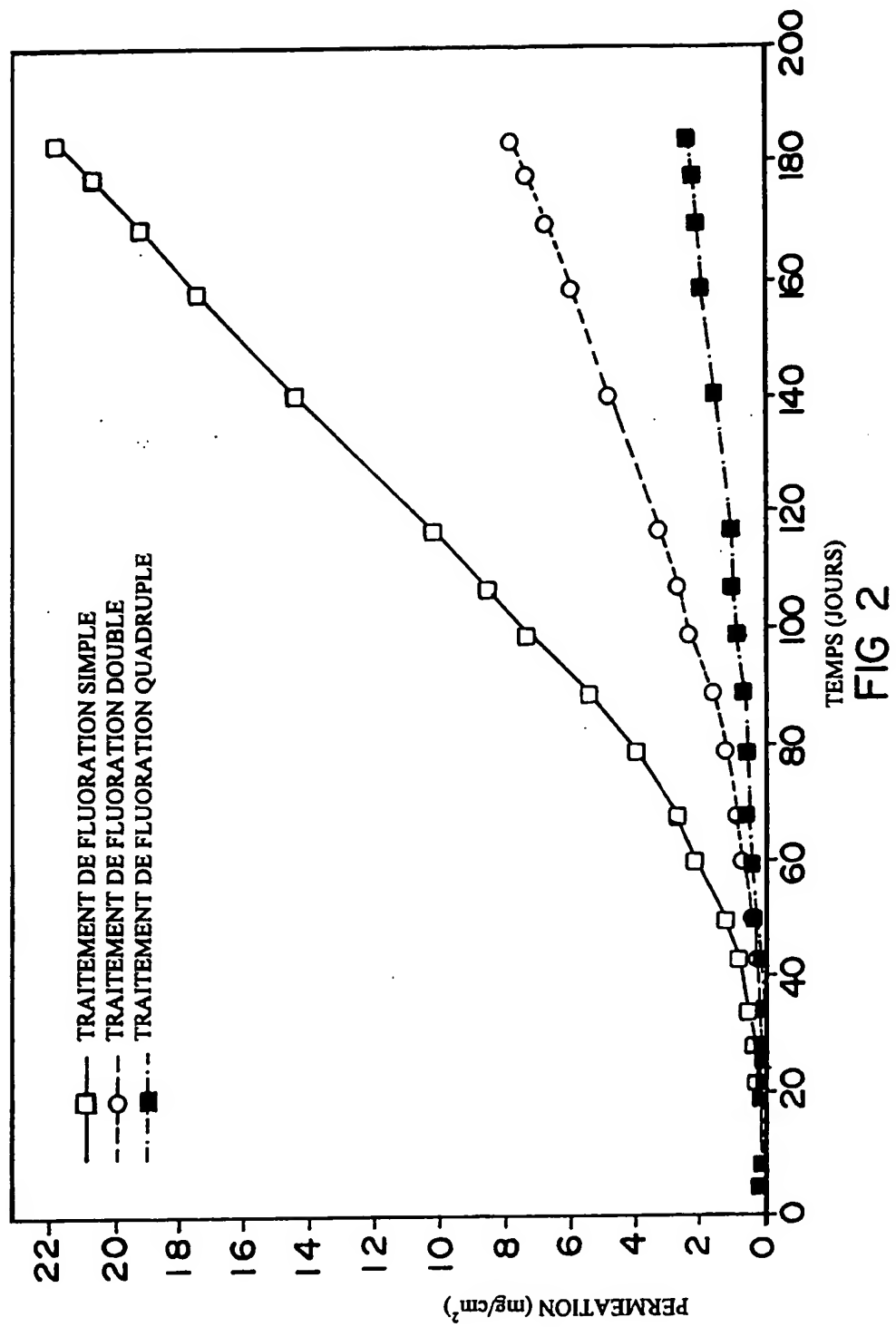


FIG 1



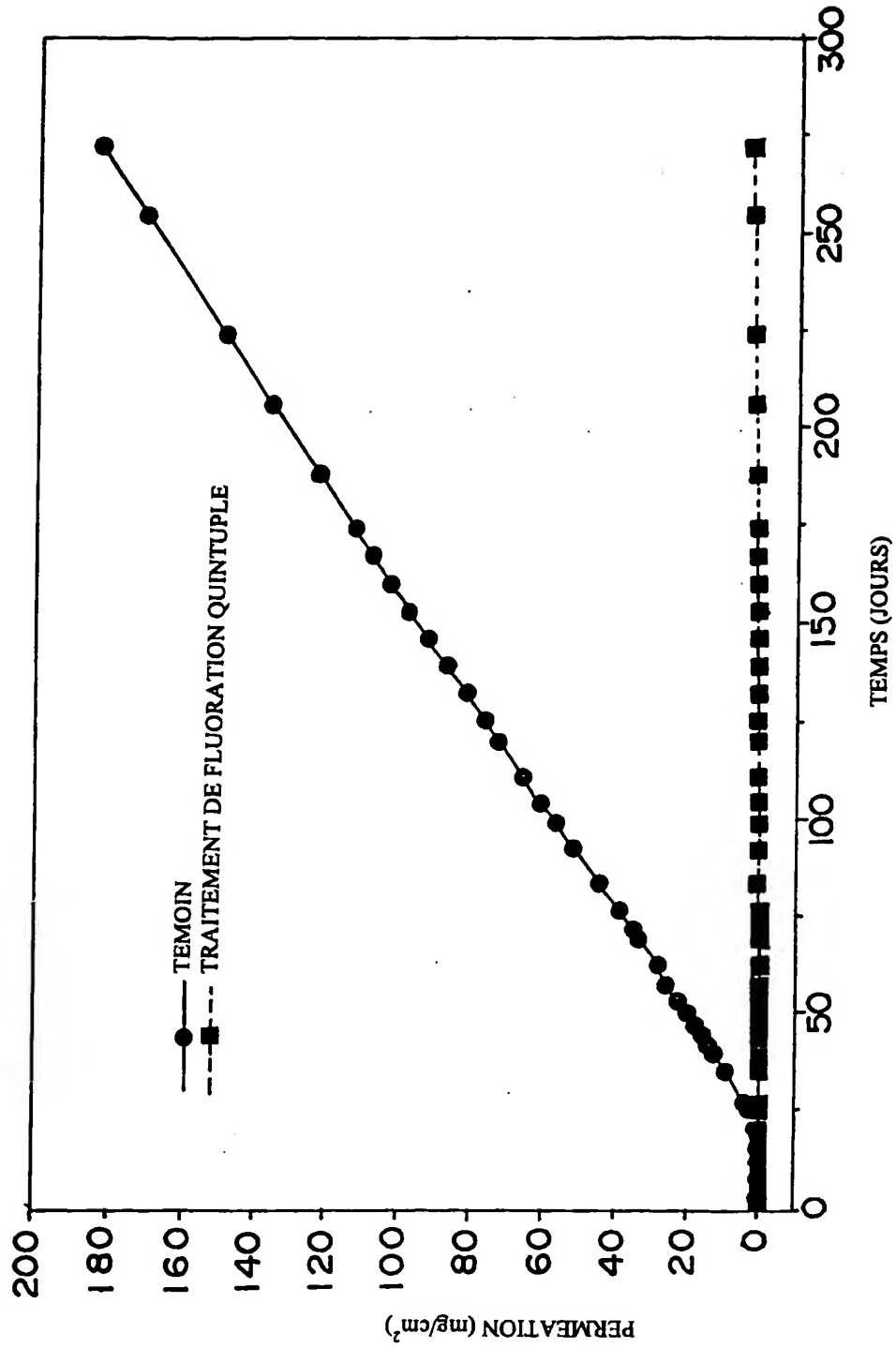


FIG 3